Les cours de Paul Arnaud

Chimie générale

7e édition du cours de chimie physique

Françoise Rouquérol
Professeur émérite de l'université d'Aix-Marseille

Gilberte Chambaud
Professeur à l'université de Marne-la-Vallée

Roland Lissillour
Professeur honoraire de l'université Rennes 1

Abdou Boucekkine
Professeur à l'université Rennes 1

Avec la collaboration de

Renaud Bouchet
Professeur à l'INPG de Grenoble
Florence Boulc'h
Maître de conférence à l'université d'Aix-Marseille
Virginie Hornebecq
Maître de conférence à l'université d'Aix-Marseille

DUNOD

Illustration de couverture :
© djemphoto-Fotolia.com.

Illustration d'ouverture de chapitres :
Structure de la stilbite, solide poreux découvert dès le XVIIIe siècle.
Les performances de certains solides poreux sont exploitées
pour l'absorption ou la séparation des gaz, ou encore la catalyse :
domaine de l'énergie et du développement durable.
© Gérard Férey, 2006.

ISBN 978-2-10-058802-2

Avant-propos de Paul Arnaud

Le livre, mode d'emploi

Il y a plusieurs façons d'utiliser l'outil qu'est un livre d'enseignement.

Peut-être allez-vous le lire méthodiquement, pour apprendre une partie, ou la totalité, de ce qu'il contient. Mais peut-être aussi y chercherez-vous seulement une aide occasionnelle sur des points particuliers, par exemple en complément d'un enseignement oral. Enfin, il vous arrivera certainement d'y rechercher un renseignement ponctuel sur un point précis.

CONSEILS À CEUX QUI VOUDRONT APPRENDRE

Qu'il s'agisse de l'ensemble du livre ou de quelques chapitres, la principale erreur à éviter est de commencer la lecture par la première ligne qui se présente et de la poursuivre méthodiquement jusqu'à la dernière, en ne prêtant attention qu'à ce que l'on est en train de lire (comme on regarderait défiler un paysage par la fenêtre d'un train).

Ce livre ouvre un grand nombre de sujets. Il présente beaucoup de faits, de notions, de lois… Vous ne pourrez acquérir cet ensemble de connaissances, les faire vôtres et les fixer dans votre mémoire, que si vous faites l'effort indispensable de les organiser, de les structurer, de les relier les unes aux autres. Il ne faut pas vous contenter d'accumuler des connaissances fragmentaires, dans des tiroirs indépendants.

Le texte que vous trouverez un peu plus loin (Introduction à la chimie) indique l'objectif final qui est visé, la progression qui sera utilisée pour y parvenir, et les étapes qui la jalonneront. Vous pourrez donc savoir dès le départ où vous aboutirez et par quel chemin il vous est proposé d'y aller. Les textes qui introduisent les chapitres vous aideront aussi à vous orienter.

J'espère que vous sentirez effectivement, au long des chapitres, la présence d'un fil conducteur et l'existence de tout un tissu de relations entre les sujets traités. Mais il dépend beaucoup de vous, et de votre façon de travailler avec ce livre, que vous arriviez à construire pour votre propre compte des connaissances solides, parce que bien organisées, et à leur donner du sens. Personne ne peut le faire à votre place.

Comment faire ?

Quand on projette de visiter un pays inconnu, on se procure un guide et on commence par repérer les régions et leurs caractères particuliers, l'emplacement des villes importantes, les grandes lignes de communication, à l'intérieur du pays et avec les pays voisins. Ensuite seulement, on entreprend une lecture plus méthodique, pour se documenter en détail.

Commencez par faire de même. Après avoir lu la présentation générale du contenu, examinez attentivement la table des matières, puis prenez le temps de feuilleter le livre. Repérez les parties qui le composent, leur importance relative; lisez quelques passages. À ce stade, ne cherchez pas nécessairement à comprendre mais seulement à vous orienter, à vous familiariser avec le décor, à établir déjà un début de relation personnelle avec l'outil que vous avez en mains, et son contenu. Attachez-vous à voir l'organisation et les structures, plutôt que des faits particuliers.

Le même type d'approche globale sera à renouveler ensuite, pour chaque chapitre abordé. Jetez d'abord un coup d'œil général. Efforcez-vous de le situer par rapport à l'ensemble; le texte introductif vous y aidera, ne manquez pas de le lire. Repérez aussi les principaux sous-titres, les mots nouveaux écrits en caractères gras[1].

Enfin, vérifiez, en vous reportant aux indications fournies au début de chaque chapitre, que vous possédez bien les connaissances préalables nécessaires. Sinon, vous risquez d'avoir l'impression, démoralisante, de ne pas comprendre. Si besoin en est, faites les retours en arrière qui s'imposeraient.

Voilà pour la préparation au travail. Comment, ensuite, travailler dans un livre ?

Efforcez-vous de rester en permanence en éveil et actif(ve), et de ne pas recevoir passivement les informations. La démarche essentielle est double : chercher les relations qui peuvent exister entre les informations qu'on apprend et celles qu'on connaît déjà (comme on ajoute des mailles à ce qui a déjà été tricoté).

Utilisez effectivement les renvois qui sont insérés dans le texte. Ce n'est pas une perte de temps de s'y reporter, même si on pense savoir ce dont il s'agit.

Prenez des notes, car ce n'est pas seulement au cours qu'on doit en prendre. Faites vous-même, des résumés. Le meilleur aide-mémoire est celui que vous fabriquez vous-même, pour vous-même.

Annotez votre livre : soulignez, encadrez, portez en marge des remarques ou des renvois. Un livre est un outil de travail personnel; n'ayez pas peur de le marquer de votre empreinte personnelle.

Très utile aussi est la fabrication de fiches, pour regrouper sur un même sujet des informations disséminées, avec des renvois entre les fiches concernant des sujets corrélés. Cette pratique est particulièrement recommandable si vous avez plusieurs sources d'information (cours oral, autres livres).

Si vous ne comprenez pas, ne dites pas trop vite « je verrai plus tard ». Lisez d'abord un ou deux paragraphes de plus; ils contiennent peut-être l'explication qui vous manquait. Si ce n'est pas le cas, recommencez attentivement et patiemment votre lecture, plusieurs

1. Les mots écrits en caractère gras seront repris dans l'index et renverront au chapitre où ils ont été définis.

fois si nécessaire, à partir du dernier paragraphe que vous pensez avoir bien compris. La compréhension dépend parfois d'un seul mot, auquel on n'a pas d'abord prêté attention. S'il y a des renvois à d'autres parties du texte, ne manquez pas de vous y reporter. Enfin, si la difficulté persiste, faites une marque dans la marge pour y revenir plus tard, après avoir éventuellement cherché ou demandé des explications complémentaires. Ne faites jamais une impasse définitive.

Questions dans le texte

Elles visent à vous rendre, ou vous garder, actif(ve), et font partie intégrante du texte. Y répondre, ou au moins essayer d'y répondre, n'est donc pas facultatif. Ne les sautez pas; il arrivera qu'elles contiennent, ou vous fassent découvrir, une information nécessaire pour la suite.

Mots clés

Leur liste, à la fin de chaque chapitre, est celle des principales notions ou définitions qui ont été présentées. Il vous sera utile de vous demander, à propos de chacun d'eux, si vous voyez très clairement ce dont il s'agit et si vous seriez capable de formuler (par écrit) une phrase simple, claire, précise (et exacte !) sur le sujet. Ces mots clés devront être présents dans le résumé que vous ferez pour votre usage personnel.

Savoirs et savoir-faire

Les objectifs que vous devrez réellement atteindre dépendent de la situation dans laquelle vous vous trouvez (par exemple : passer tel examen, ou tel concours). Vous devrez vous informer à ce propos auprès de vos enseignants, ou en prenant connaissance des épreuves de sessions antérieures. Les objectifs indiqués ici définissent de façon assez générale les capacités minimales que l'on devrait atteindre à ce niveau d'étude de la chimie. Ils vous permettront de savoir à quoi, et sous quelle forme, peuvent servir les connaissances acquises.

Exercices en fin de chapitre

Ils vous donneront la possibilité de vérifier, d'appliquer ou d'approfondir vos connaissances à propos des principales notions du chapitre, et plus particulièrement celles qui sont nécessaires pour la suite de la progression. Ne négligez pas cette occasion de vous auto-évaluer et de mieux assurer ce que vous aurez appris.

Qu'il s'agisse des questions ou des exercices, ne vous reportez pas trop vite aux réponses fournies. Cherchez, réfléchissez, et ne donnez pas votre langue au chat trop rapidement. Cette activité de réflexion est une des formes de travail les plus efficaces. Même si vous ne trouvez pas, il est important d'avoir (réellement) cherché.

Enfin, prenez l'habitude d'évaluer la vraisemblance des résultats numériques auxquels vous parvenez; leur ordre de grandeur est-il raisonnable ?

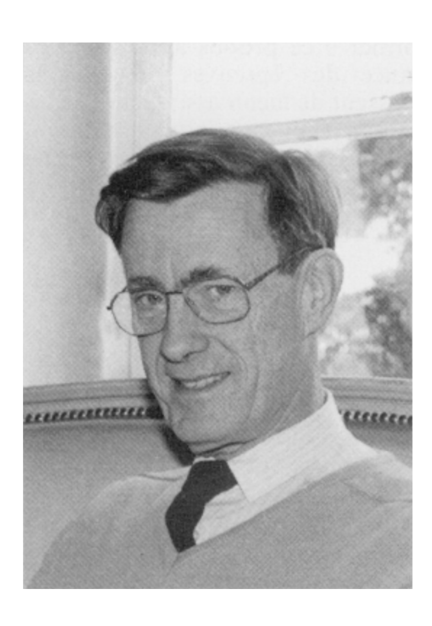
CONSEILS À CEUX QUI CHERCHERONT UN RENSEIGNEMENT

Le premier problème est de trouver le renseignement cherché. La table des matières peut vous y aider, s'il s'agit d'un sujet suffisamment vaste pour y être mentionné explicitement. L'index alphabétique permet une recherche beaucoup plus fine ; en principe, tous les points abordés, même brièvement, y figurent.

Le second problème est de comprendre l'information donnée par un paragraphe détaché de son contexte. En cas de difficulté (par exemple, présence de mots dont vous ne connaissez pas le sens), faites une lecture rapide à partir de ce début du chapitre et, éventuellement, remontez encore davantage en utilisant la liste des connaissances préalables requises, figurant au début de tous les chapitres. Vous pourrez également chercher à nouveau dans l'index alphabétique ces mots qui vous poseraient un problème.

J'espère que ce livre, et ces quelques conseils, vous permettront de travailler utilement, de rentabiliser vos efforts et d'acquérir des bases solides en chimie. Vos enseignants sont évidemment les mieux placés pour vous apporter l'aide personnelle qui pourrait vous être nécessaire. Les discussions avec des camarades peuvent aussi être très utiles et enrichissantes.

À Thierry, Raphaël et Yannick
À mes petits-enfants



Paul Arnaud

Avant-propos de la 7e édition

Cette septième édition du livre *Chimie physique* de la série des cours de Paul Arnaud se situe dans le prolongement de la sixième édition laquelle avait déjà donné lieu à une profonde refonte. L'ouvrage s'adresse toujours aux étudiants des premières années d'études supérieures (L1/L2, PAES, classes préparatoires…).

Pour poursuivre l'approche pédagogique qui anime tous les ouvrages de Paul Arnaud il nous a semblé utile d'introduire un nouveau mode d'entraînement sous forme de QCM. En effet, plus que les modifications des programmes du secondaire c'est la façon de travailler des étudiants qui entrent dans l'enseignement supérieur qui s'est profondément modifiée au cours de la dernière décennie, Internet oblige. Les habitudes sont prises d'absorber rapidement l'information, de s'arrêter sur quelques mots-clés, de compléter un sujet par une recherche sur la Toile. Le souci, et donc le travail de l'enseignant, est moins de faire apprendre que de faire comprendre. L'étudiant doit donc disposer des outils qui lui permettent de tester rapidement sa compréhension de la matière enseignée. En complément d'exercices qui nécessitent généralement un temps de réflexion plus long et des applications numériques, les QCM, placés en fin de chapitre, nous ont semblé être le bon outil et un bon entraînement en vue de certains concours.

Chaque chapitre est ainsi illustré à la fois par des exercices et par des QCM. Nous avons également maintenu les questions distribuées dans le texte, qui permettent une vérification immédiate de la compréhension.

Nous souhaitons que cette nouvelle édition réponde aux attentes des étudiants comme des enseignants et restons à l'écoute de toutes remarques ou suggestions permettant d'améliorer l'ouvrage.

Françoise Rouquérol francoise.rouquerol@univ-amu.fr
Gilberte Chambaud gilberte.chambaud@univ-mlv.fr
Roland Lissillour roland.lissillour@wanadoo.fr
Abdou Boucekkine abdou.boucekkine@univ-rennes1.fr
Renaud Bouchet renaud.bouchet@lepmi.grenoble-inp.fr
Florence Boulc'h florence.boulch@univ-amu.fr
Virginie Hornebecq virginie.hornebecq@univ-amu.fr

Table des matières

Introduction à la chimie

OBJET DE LA CHIMIE

La chimie a pour objet de décrire, expliquer et prévoir les *transformations de la matière* qui peuvent s'observer lorsque des substances différentes sont en présence et qu'il se produit entre elles une *réaction chimique*.

Si on met un clou en fer dans une solution d'acide chlorhydrique, il disparaît peu à peu, pendant que se dégagent de la solution des bulles d'un gaz qui est du dihydrogène. Il se forme par ailleurs, dans la solution, du chlorure de fer, qu'on peut récupérer sous la forme de cristaux en évaporant l'eau. La nature chimique de la matière a été modifiée : des substances ont disparu (le fer, l'acide chlorhydrique) et d'autres, qui n'existaient pas au début (le dihydrogène, le chlorure de fer), sont apparues. La transformation est de nature *chimique* ; il y a eu réaction.

Toutes les transformations observables dans ces conditions ne sont pas des réactions chimiques. Lorsqu'on dissout du sucre dans l'eau, il y a disparition du solide mais la nature chimique des substances en présence n'est pas modifiée. L'évaporation de l'eau permet de récupérer ce sucre ; il s'agit d'une transformation *physique* (passage de l'état solide à l'état dissous).

POURQUOI ET COMMENT LES RÉACTIONS SE PRODUISENT-ELLES ?

Tout ne réagit pas avec tout. Ainsi, le cuivre, qui est pourtant comme le fer un métal, n'est-il pas attaqué par l'acide chlorhydrique. Le vinaigre et l'huile de la vinaigrette, apparemment, ne changent pas de nature au contact l'un de l'autre, alors que le même vinaigre produit visiblement une réaction, avec dégagement d'un gaz, au contact d'un morceau de calcaire.

D'autre part, certaines réactions possibles ne se produisent que dans des conditions (de température, de concentration, de catalyse, etc.) bien déterminées. Ainsi le fer ne rouille-t-il pas dans l'air sec et rouille-t-il dans l'air humide (alors qu'*a priori* il ne s'agit pas d'une réaction avec l'eau, mais avec le dioxygène de l'air).

Un carburant et le dioxygène de l'air sont sans action apparente l'un sur l'autre, mais une combustion explosive se déclenche brutalement si une étincelle jaillit dans le mélange gazeux carburant-air (moteur à allumage commandé) ou encore si ce mélange est fortement comprimé (moteur diesel). Par ailleurs, la même réaction de combustion,

chimiquement parlant, peut avoir lieu, sans prendre l'allure d'une explosion, dans le brûleur d'une chaudière fonctionnant au fioul, ou encore, sans flamme, dans un appareil de chauffage à catalyse.

L'alcool ordinaire, chauffé, peut se transformer en éthylène et eau, mais seulement si on y a ajouté un peu d'acide sulfurique, qu'on retrouve cependant intact à la fin de la réaction (on dit qu'il a joué le rôle de catalyseur).

Ces divers exemples montrent que la question de savoir si une réaction entre des substances données peut se produire ou non n'a pas toujours une réponse par oui ou non; souvent la réponse est « cela dépend ».

Enfin, des réactions qui pourraient *a priori* donner plusieurs substances nouvelles n'en donnent qu'une. Ainsi, il existe deux composés de l'oxygène et de l'hydrogène : l'eau (de formule H_2O) et le peroxyde d'hydrogène (appelé aussi eau oxygénée, de formule H_2O_2), mais la réaction directe du dioxygène O_2 et du dihydrogène H_2 ne donne que l'eau (le peroxyde d'hydrogène doit être préparé autrement).

Il y a donc beaucoup de phénomènes à expliquer et à comprendre à propos des transformations de la matière dans les réactions chimiques :

- Pourquoi, lorsque deux substances sont mises en contact, n'y a-t-il pas *toujours* une réaction ?
- Pourquoi une réaction donne-t-elle un résultat *plutôt qu'un autre* ?
- Pourquoi certaines réactions sont-elles *lentes* et d'autres *rapides* ?
- Pourquoi certaines réactions sont-elles spontanées, alors que d'autres doivent être amorcées (allumage des combustions, etc.) ?

En outre, la chimie, comme toute science, cherche aussi, au-delà de la description et de l'explication des faits, à prévoir :

- Telle réaction est-elle possible dans telles conditions, et qu'en résultera-t-il ?
- Quelles conditions permettraient de réaliser cette réaction avec la plus grande vitesse, et le meilleur rendement *?*
- Quelles seraient les conditions capables d'*empêcher*, ou de ralentir, une réaction nuisible (prévention de la corrosion des métaux, ou de l'altération de produits alimentaires, par exemple) ?

Pour résumer les choses, la chimie a pour objet essentiel l'étude de la réactivité, c'est-à-dire l'aptitude des corps à réagir et leur comportement au cours des réactions. On peut alors se poser les questions suivantes :

- Quand une réaction chimique est-elle possible ?
- Que faut-il faire pour qu'une réaction chimique soit effective ?

RÔLE DE LA CHIMIE

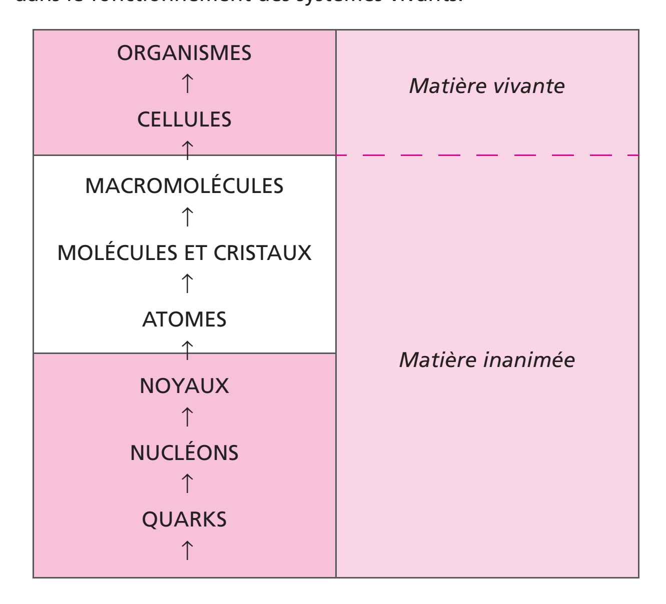
La chimie présente de l'intérêt à plusieurs titres.

a) Sur le *plan scientifique*, elle contribue largement à notre connaissance et à notre compréhension des mécanismes et des lois de la nature. Elle occupe une position centrale par rapport à de nombreuses autres sciences (physique, biologie, médecine,

écologie, géologie, minéralogie, etc.) pour lesquelles elle constitue un carrefour. Elle possède un fort pouvoir explicatif du réel, s'étendant à un grand nombre de domaines, y compris celui du vivant; la croissance d'une plante ou le fonctionnement du cerveau, par exemple, relèvent essentiellement de phénomènes chimiques.

Le tableau I.1 précise la place de la chimie dans l'échelle des niveaux d'organisation de la matière.

Tableau I.1 Place de la chimie dans les niveaux d'organisation de la matière.
Outre son domaine propre, elle intervient de manière essentielle dans le fonctionnement des systèmes vivants.



b) Sur les *plans pratique, industriel et économique*, la chimie est devenue, par ses innombrables applications, fruits de la créativité des chimistes, une accompagnatrice omniprésente de notre vie quotidienne et une composante majeure de l'activité économique dans les pays développés. Les tableaux I.2 et I.3 donnent une idée de l'importance de la chimie dans nos sociétés modernes.

Tableau I.2 Principaux domaines d'application de la chimie.

À travers ses innombrables applications, la chimie nous habille, nous abrite dans nos maisons, nous protège, nous soigne, nous nettoie et nous embellit, nous nourrit, nous transporte, colore et égaie notre environnement, nous permet de communiquer…

Même si certaines de ses applications sont discutables (la pollution par les emballages de plastique, pour ne prendre que cet exemple, peut difficilement être considérée comme un bien), comment s'en passerait-on ?

Santé, médecine	Médicaments – Anesthésiques – Contraceptifs – Cosmétiques
Matériaux	Métaux et alliages – Céramiques – Matières plastiques – Matériaux composites – Fibres textiles synthétiques – Élastomères (caoutchoucs) – Papiers et cartons

Agriculture	Produits phytosanitaires : insecticides, pesticides, fongicides – Engrais
Transports, énergie	Carburants, fioul, mazout, gaz
Divers	Savons et détergents (lessives, shampooings, etc.) – Peintures et vernis – Colles et adhésifs – Colorants et pigments colorés – Explosifs – Parfums – Encre – Écrans à cristaux liquides – « Airbag » – Photographie – Piles et batteries – Ciments – Adsorbants, etc.

TABLEAU I.3 L'INDUSTRIE CHIMIQUE FRANÇAISE EN QUELQUES CHIFFRES (2011).

Principaux produits chimiques industriels	Oléfines, aromatiques, polyéthylène, chlorochimie, fertilisants, résines acryliques, thiochimie, peintures, encres, colles, détergents, parfums et cosmétiques
Chiffre d'affaires	87 milliards (7e rang mondial des producteurs)
Solde positif du commerce extérieur	53,7 milliards
Emplois	204 000 salariés

IMAGE DE LA CHIMIE

Le public a parfois une image assez négative de la chimie qu'il associe à toxicité, pollution et nuisances diverses. L'expression « produit chimique » a généralement une connotation péjorative. La vue fréquente sur des camions-citernes de l'indication « matière dangereuse » et aussi malheureusement un certain nombre d'accidents survenant au voisinage de sites industriels ne peuvent, il est vrai, que renforcer cette opinion.

Ce jugement sommaire s'alimente à une mauvaise information, inexacte ou incomplète (parfois partisane) à propos de la chimie.

La chimie n'a pas le monopole des substances toxiques. La nature en recèle d'innombrables (l'essence de fraise en contient une bonne centaine, sans parler des champignons vénéneux ou des venins, ou encore de l'amiante qui peut être cancérigène). Il est naïf d'opposer la nature et ce qui en vient, qui serait par principe bon, et la chimie qui ne fournirait que des substances nuisibles et toxiques. En fait la toxicité est d'abord une question de dose. L'ingestion de 500 g de sel ordinaire est mortelle ! De même, si à faible dose (dans l'eau potable, dans les dentifrices), le fluor est un agent anti-carie reconnu, à forte dose il entraîne la fluorose (observée sur des animaux) avec la perte des dents…

Plus généralement, un grand nombre de médicaments sont bénéfiques à faible dose et peuvent devenir dangereux à forte dose. La chimie qui a permis de les synthétiser est-elle bonne ou mauvaise ? Tout dépend de l'usage qui en est fait, qui ne dépend en réalité que du comportement des hommes.